

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-298867

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 36/06	M P T	8416-4 J		
4/70	M F G	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-113982

(22)出願日 平成5年(1993)4月16日

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 後藤 幸平

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 坂部 延行

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 柴田 昌宏

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 ブタジエン重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 特定の触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、かつ結晶性であり、しかも重合体の結晶化度(融点)を制御することが可能なブタジエン系重合体の製造方法を提供する。

【構成】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)コバルト化合物、

(B)有機アルミニウム化合物、(C)水、(D)ハロゲン化ホウ素、および(E)ホスフィン化合物を含有する触媒を用い、不活性有機溶媒中または溶媒の非存在下で重合する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)コバルト化合物、(B)有機アルミニウム化合物、(C)水、(D)ハロゲン化ホウ素、および(E)ホスフィン化合物を含有する触媒を用い、不活性溶媒の存在下、または非存在下で重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ブタジエン系重合体の製造方法に関し、さらに詳細にはビニル結合含量が高く、かつ得られる結晶性重合体の融点を制御することが可能な新規な触媒系を用いたブタジエン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】1, 3-ブタジエンを主成分とするブタジエン系重合体の構造は、触媒系に大きく左右される。例えば、遷移金属化合物とアルキルアルミニウムからなる触媒系では、シスあるいはトランスの1, 4-ポリブタジエンが得られることが知られている。また、CoBr₂・(PPh₃)₂、トリアルキルアルミニウムおよび水からなる触媒系からは、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている(特公昭44-32425号公報)。また、コバルト化合物、ホスフィン化合物、トリアルキルアルミニウム、周期律表第IIII金属のハロゲン化物のエーテル、フェノールならびに酢酸コンプレックスからなる触媒系も結晶性1, 2-ポリブタジエンを調製することが知られている(特公昭46-30698号公報)。しかしながら、これらの触媒系では、塩化メチレンに代表されるハロゲン化炭化水素溶媒では高活性であるが、汎用的な炭化水素溶媒には重合活性が著しく低下し、得られる重合体の融点、分子量も十分ではないという問題がある。

【0003】これに対し、BuLiまたはCr(acac)₃・Al(C₂H₅)₃からなる触媒系から、それぞれアタクチックおよびアイソタクチック1, 2-ポリブタジエンが得られることが知られている(A. F. Halašaら、J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 19, 1357 (1981); G. Nattaら、Chem. Ind. (Millan), 41, 1163 (1959))。この触媒系においては、工業的生産を考えた場合、触媒活性に問題があり実用的ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の課題を背景になされたもので、特定の触媒系を用いることにより、炭化水素溶媒においても高活性で重合し、得られる重合体が高ビニル結合含量で、かつ結晶性であり、しかも重合体の結晶化度(融点)を制御することが可能なブタジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、1, 3-ブタジエンを少なくとも50モル%以上含有する共役ジエンを、(A)コバルト化合物、(B)有機アルミニウム化合物、(C)水、(D)ハロゲン化ホウ素、および(E)ホスフィン化合物を含有する触媒を用い、不活性溶媒の存在下、または非存在下で重合することを特徴とするブタジエン系重合体の製造方法を提供するものである。

10 【0006】本発明で用いられる1, 3-ブタジエン以外の共役ジエンとしては、1, 3-ペンタジエン、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。このうち、高級アルキル基で置換された1, 3-ブタジエン誘導体としては、1-ペンチル-1, 3-ブタジエン、1-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、1-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、1-オクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

20 【0007】また、2-アルキル置換-1, 3-ブタジエンの代表的なものは、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ブチル-1, 3-ブタジエン、2-イソブチル-1, 3-ブタジエン、2-アミル-1, 3-ブタジエン、2-イソアミル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-シクロヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘキシル-1, 3-ブタジエン、2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-イソヘプチル-1, 3-ブタジエン、2-オクチル-1, 3-ブタジエン、2-イソオクチル-1, 3-ブタジエンなどが挙げられる。

30 【0008】これらの共役ジエンのなかで、1, 3-ブタジエンと混合して用いられる好ましい共役ジエンとしては、イソブレン、1, 3-ペンタジエンが挙げられる。重合に供される単量体成分中の1, 3-ブタジエンの含有量は50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、50モル%未満ではブタジエン系重合体中のビニル結合含量の制御が困難となり好ましくない。

40 【0009】本発明で使用される(A)コバルト化合物としては、有機基を含むコバルト化合物を挙げることができる。具体的には、コバルトの有機酸塩や錯体がある。コバルトの有機酸塩としては、有機溶媒への溶解性の面から、好ましくは炭素数4以上のコバルトの有機酸塩である。具体的な有機酸塩としては、酪酸塩、ヘキサノ酸塩、ヘプチル酸塩、2-エチルヘキシル酸などのオクチル酸塩、デカン酸塩やステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸などの高級脂肪酸塩、安息香酸塩、トリル酸塩、キシリル酸塩、エチル安息香酸などのアルキル、アラキル、アリル置換安息香酸塩やナフトエ酸塩、50 アルキル、アラキルもしくはアリル置換ナフト酸塩を

挙げることができる。これらのうち、2-エチルヘキシル酸のいわゆるオクチル酸塩やステアリン酸塩、安息香酸塩が有機溶媒への優れた溶解性のために好ましい。

【0010】コバルトの錯体としては、配位子にアセチルアセトン、アセト酢酸エステル、ホスフィン、カルボニル、イソニトリル、ピリジンなどの含窒素化合物、サリチルアルデヒド、ジオキシム、ビニル化合物、シクロペンタジエニル、 π -アリル化合物、およびこれらの誘導体を配位した化合物を挙げることができる。具体的には、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのハロゲン化コバルトのピリジン錯体、トリスアセチルアセトナートコバルト、コバルトアセト酢酸エステル錯体、コバルトカルボニル、コバルトビストリフェニルホスフィンジクロリド、コバルトビストリフェニルホスフィンジプロミド、コバルトトリストリフェニルホスフィンクロリド、コバルトトリストリフェニルホスフィンプロミド、 π -シクロオクチニル- π -1, 5-シクロオクタジエンコバルトなどを挙げることができる。これらのコバルト化合物のうち、有機酸塩、アセチルアセトン錯体、ピリジン錯体、ホスフィン錯体は重合溶媒に対して優れた可溶性のため、重合活性が高く分子特性が制御

できるため好ましい。

【0011】本発明で使用する(B)有機アルミニウム化合物成分としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリ*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ*n*-オクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウムなどのトリアリルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムセスキクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジ-*n*-プロピルアルミニウムクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、臭化ジエチルアルミニウム、ヨウ化ジエチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシドが挙げら

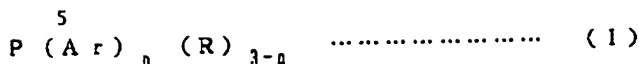
れる。これらの有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウムが重合活性、分子特性制御の点から好ましい。

【0012】本発明で使用する(D)成分のハロゲン化ホウ素としては、ハロゲン化ホウ素またはその錯塩である。ハロゲン化ホウ素としては、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素がある。その錯塩としては、上記のハロゲン化ホウ素のドナー成分として、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトロヒドロフラン(THF)などのエーテル類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類；フェノール、クレゾール、*t*-ブチルフェノールなどのフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、ナフトエ酸などのカルボン酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチルなどのエステル類；ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルアミン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、ピリジン、2-メチルピリジン、アニリン、ピペラジン、メチルピペリジンなどのアミン類；アセトニトリル、シアノトルエンなどのニトリル類；フェニルアセトアミド、*N*-メチルフェニルアロトアミドなどの酸アミド類などが挙げられる。これらのハロゲン化ホウ素のうち、三フッ化ホウ素の錯塩が好ましく、錯塩としてジエチルエーテル、ジブチルエーテル、THFなどのエーテル類、エタノール、*n*-ブタノールなどのアルコール類、ピペラジンなどのアミン類が重合活性や分子特性制御の点から好ましい。

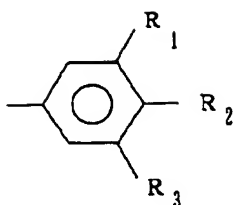
【0013】また、本発明の触媒のうち、(E)ホスフィン化合物は重合触媒の活性化、ビニル構造および結晶性の制御に必須の成分であり、一般式(I)で表される有機リン化合物である。

【0014】

【化1】



〔式中、Arは



を示し(ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基またはアリール基である。)、 R はシクロアルキル基またはアルキル置換シクロアルキル基、 n は0~3の整数を示す。〕

【0015】(E)ホスフィン化合物の具体例としては、トリ(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-エチルフェニル)ホスフィン、トリ(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(3,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリ(3-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、トリ(3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-メチル-5-エチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-フェニルフェニル)ホスフィン、トリ(3,4,5-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-エトキシ-3,5-ジエチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-ブトキシ-3,5-ジブチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、トリペンジルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-エチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-クロロフェニル)ホスフィンなどを使用することができる。これらのうち、特に好ましいものとしては、トリフェニルホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシ-3,5-ジメチルフェニル)ホスフィンなどが挙げられる。

【0016】本発明において使用される触媒の使用量は、共役ジエン1モルあたり、(A)コバルト化合物は、コバルト原子換算で0.001~1ミリモル、好ましくは0.01~0.5ミリモル程度である。また、(B)有機アルミニウム化合物の使用量は、(A)成分のコバルト原子に対するアルミニウム原子の比、 $A1/Co$ 比として、通常1~1000、好ましくは、5~500である。また、(C)の水の使用量は、(B)成分の有機アルミニウムのアルミニウム原子に対する水の当量比、 $H_2O/A1$ 比として、通常0.1~2.0、好

ましくは0.25~1.50モルである。また、(D)ハロゲン化ホウ素の使用量は、(B)成分のアルミニウム原子に対するホウ素(B)原子の比、 $B/A1$ 比として、通常0.01~1、好ましくは0.05~1である。さらに、(E)ホスフィン化合物の使用量は、

(A)成分のコバルト原子に対するリン(P)原子の比、 P/Co 比として、通常0.1~10、好ましくは0.3~5である。

【0017】本発明に使用される触媒は、触媒各成分を任意の順序で不活性有機溶媒中で混合することによって調製される。好ましくは、(B)成分の有機アルミニウムと(C)成分の水が連続の順序、例えば(B)→(C)、(C)→(B)の順序となる触媒の調製添加方法が好ましい。なお、触媒は、これを本発明の1,3-ブタジエンを主成分とする共役ジエンに接触させる前にあらかじめ各成分を混合して調製しておいてもよく、また重合反応器中で該共役ジエンの存在下で各成分を混合して調製することもできる。

【0018】本発明では、1,3-ブタジエンを主体とする共役ジエンを、前記触媒、すなわち(A)~(E)成分を主成分とする触媒を用い、不活性有機溶媒中で重合する。重合溶媒として用いられる不活性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどの芳香族炭化水素溶媒、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ブタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素溶媒、およびこれらの混合物が挙げられる。また、本発明においては、上記不活性溶媒のほか、モノマーを重合溶媒とするバルク重合も可能である。

【0019】重合温度は、通常-50~120℃で、好ましくは-20~100℃である。重合反応は、回分式でも連続式でもよい。なお、触媒中の単量体濃度は、通常5~50重量%、好ましくは10~35重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくするような配慮が必要である。重合反応が所望の段階まで進行したら、反応混合物をアルコール、その他の重合停止剤、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などを添加し、次いで通常の方法に従って生成重合体を分離、洗浄、乾燥して目的のブタジエン系重合体を得ることができる。

【0020】本発明の製造方法によって得られるブタジエン系重合体は、ブタジエン部分のビニル結合含量が70%以上、好ましくは70~99%、さらに好ましくは80~95%である。また、本発明によって得られるブタジエン系重合体は、結晶性を有し、その融点は40~150℃、好ましくは60~130℃である。なお、本発明で得られるブタジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、5,000~1,000,000、好ましくは10,000~800,000である。5,000未満では強度的性質に劣るために好ましくなく、一方、1,000,000を超えると加工性が劣り、ロールやバンパリーでの混練時にトルクが過大にかかったり、配合薬品やカーボンブラックなどの補強剤の分散が不良となり、加硫物の性能が劣るなどの問題が生じ好ましくない。

【0021】また、本発明で得られるブタジエン系重合体は、ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)と重量平均分子量(Mw)との比で表される分子量分布(Mw/Mn)を広い範囲にわたって変化させることができるが、通常、1.5~5.0である。1.5未満は技術的に困難であり、一方、5.0を超えると物性が劣り、また低分子量が増加し好ましくない。

【0022】本発明により得られるブタジエン系重合体は、該重合体を単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして原料ゴムとして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いでカーボンブラックなどの充填剤、加硫剤および加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてゴム組成物とし、これを加硫し、機械的特性および耐摩耗性が要求されるゴム用途、例えば、タイヤ、ホース、ベルト、その他の各種工業用品に用いることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に拠った。ブタジエン系重合体のビニル結合含量は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。ブタジエン系重合体の融点は、DSC(示差走査熱量計)を用い、ASTMD3418に準じて測定した。重量平均分子量および数分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔(株)島津製作所製、C-4A〕を用い、40℃、テトラヒドロフランを溶媒として測定した。

10 【0024】実施例1

乾燥窒素雰囲気下で、内容積100mlの硬質ガラス製耐圧ビンにトルエン40g、1,3-ブタジエン10g、水47mgを加えた。さらに、トリエチルアルミニウム、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体のトルエン溶液、続いて2-エチルヘキシル酸コバルトとトリフェニルホスフェンのトルエン混合溶液を、それぞれの添加量が1,3-ブタジエン/2-エチルヘキシル酸コバルト(=BD/Co)(モル比)=5,000、Al/Co(原子比)=100、H₂O/Al(当量比)=0.7、P/Co(原子比)=1.0、B/Al(原子比)=0.2となるように加え、10℃で1時間重合した。反応停止は、停止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを含む少量のメタノールを反応系に加えることによって行なった。次いで、多量のメタノール中に前記反応溶液を注ぎ、重合体を析出、凝固させた。さらに、40℃で真空乾燥し、収量を測定し、重合体収率を求めた。得られた重合体の1,2-ビニル結合含量(%), 融点(℃)、重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)を測定した。結果を表3に示す。

30 【0025】実施例2~5

実施例1で使用した重合溶媒を、トルエンからそれぞれ表1に示すn-ヘキサン、シクロヘキサン、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンに代えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。結果を表3に示す。

【0026】実施例6~8

実施例1で使用した(B)ホスフィン化合物であるトリフェニルホスフィン、それぞれ表1に示すトリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィンに代えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。結果を表3に示す。

【0027】実施例9~12

実施例1で使用した(A)コバルト化合物の2-エチルヘキシル酸コバルトの代わりに、それぞれ表1に示すテアリン酸コバルト、安息香酸コバルト、トリスアセチルアセトナートコバルト、塩化コバルトピリジン錯体に代えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジ

エン系重合体を得た。結果を表3に示す。

【0028】実施例13~14

実施例1で使用した(B)有機アルミニウム化合物のトリエチルアルミニウムの代わりに、それぞれ表2に示すトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムに代えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。結果を表4に示す。

【0029】実施例15~17

実施例1で使用した(D)成分の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯塩の代わりに、それぞれ表2に示す三フッ化ホウ素、ジ-n-ブチルエーテル錯塩、三フッ化ホウ素テトラヒドロフラン錯塩、三フッ化ホウ素ピペラジン錯塩に代えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。結果を表4に示す。

【0030】実施例18~21

実施例1で使用した各触媒成分を表2に示す組成比に代

えた以外は、実施例1と同様の操作を行ない、ブタジエン系重合体を得た。結果を表4に示す。

【0031】比較例1

実施例1で使用した触媒成分のうち、(D)成分の三フッ化ホウ素を使用しないで、その他の条件は実施例1と同様に実験を行なった。結果を表4に示す。

【0032】比較例2

実施例1で使用した触媒成分のうち、(E)成分のトリフェニルホスフィンを使用しないで、その他の条件は実施例1と同様に実験を行なった。結果を表4に示す。

【0033】比較例3

実施例1で使用した触媒成分のうち、(C)成分の水を使用しないで、その他の条件は実施例1と同様に実験を行なった。結果を表4に示す。

【0034】

【表1】

	(A) 成分 コバルト化合物	(B) 成分 有機7α-ニコル化合物	(D) 成分 ハロゲン化合物 三フッ化ホウ素ジエチル エーテル	(E) 成分 ホスフィン化合物	BO/Co (モル比)	Al/Co (モル比)	B/Al (モル比)	H ₂ O/Al (当量比)	P/Co (モル比)	重合溶媒	重合温度 (°C)	重合時間 (時間)
実施例1	2-エチルヘキシル コバルト	トリエチル7α-ニコル		トリフェニルホスフィン	5000	100	0.2	0.7	1.0	トルエン	10	2
実施例2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	n-ヘキサン	"	"
実施例3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	シクロヘキサン	"	"
実施例4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	塩化メチレン	"	"
実施例5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1,2-ジクロロエタン	"	"
実施例6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	トルエン	"	"
実施例7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例8	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例9	ステアリン酸コバルト	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例10	安息香酸コバルト	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例11	トリステアレート コバルト	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例12	硬コバルトステアレート	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

	(A) 成分 コバルト化合物	(B) 成分 有機アミンニウム化合物	(D) 成分 ハロゲン化エチル エーテル類	(E) 成分 キタリノ化合物	B0/C0 (モル比)	Al/C0 (モル比)	B/Al (モル比)	H ₂ O/Al (当量比)	P/C0 (モル比)	重合溶媒	重合温度 (°C)	重合時間 (時間)
実施例13	2-エチルヘキシル コバルト	トリエチルアミンニウム	三フッ化ホウ素ジエチル エーテル類	トリフッ化ホウ素 トリフィン	5000	100	0.2	0.7	1.0	トルエン	10	2
実施例14	"	トリイソブチルアミンニウム	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例15	"	トリエチルアミンニウム	三フッ化ホウ素ジ- プロピルエーテル類	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例16	"	"	三フッ化ホウ素トリ ヒドロフラン類	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例17	"	"	三フッ化ホウ素ジ ヘキシルエーテル類	"	"	"	"	"	"	"	"	"
実施例18	"	"	三フッ化ホウ素ジエチル エーテル類	"	10000	150	"	0.5	1.8	"	40	3
実施例19	"	"	"	"	5000	100	"	0.5	2.0	"	10	2
実施例20	"	"	"	"	"	50	0.1	1.0	0.5	"	30	3
実施例21	"	"	"	"	20000	100	0.3	0.7	1.5	"	20	4
比較例1	2-エチルヘキシル コバルト	トリエチルアミンニウム	—	トリフッ化ホウ素 トリフィン	5000	100	—	0.7	1.0	トルエン	10	2
比較例2	"	"	三フッ化ホウ素ジエチル エーテル類	—	"	"	20	"	—	"	"	"
比較例3	"	"	"	トリフッ化ホウ素 トリフィン	"	"	"	—	1.0	"	"	"

	重合体収率 (%)	ビニル含量 (%)	融 点 (°C)	\bar{M}_n ($\times 10^4$)	\bar{M}_w ($\times 10^4$)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
実施例1	98	83	72	7.8	15.6	2.0
実施例2	51	88	79	5.9	13.0	2.2
実施例3	68	89	77	8.4	19.3	2.3
実施例4	94	92	97	9.8	22.5	2.3
実施例5	95	92	89	9.6	25.0	2.6
実施例6	94	82	74	10.2	20.4	2.0
実施例7	88	82	77	9.4	17.8	1.9
実施例8	74	82	81	7.8	18.8	2.4
実施例9	90	85	74	6.9	15.2	2.2
実施例10	84	88	77	7.5	15.8	2.1
実施例11	81	86	75	8.2	19.7	2.4
実施例12	56	86	76	4.9	12.3	2.5

【0037】

【表4】

	17			18		
	重合体収率 (%)	ビニル含量 (%)	融 点 (°C)	\bar{M}_n ($\times 10^{-4}$)	\bar{M}_w ($\times 10^{-4}$)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
実施例13	93	82	68	9.8	19.6	2.0
実施例14	91	80	51	7.6	16.0	2.1
実施例15	94	82	72	8.2	18.9	2.3
実施例16	90	82	68	8.4	17.6	2.1
実施例17	97	83	76	10.0	21.0	2.1
実施例18	78	82	74	7.8	17.2	2.2
実施例19	70	83	75	8.4	18.5	2.2
実施例20	77	82	60	6.4	13.4	2.1
実施例21	72	83	70	13.8	30.4	2.2
比較例1	0	—	—	—	—	—
比較例2	0	—	—	—	—	—
比較例3	0	—	—	—	—	—

【0038】

【発明の効果】本発明のブタジエン系重合体の製造方法によれば、特定の触媒系を採用することによって、種々

の有機溶媒中または溶媒の非存在下で高活性の重合能を有し、得られる重合体も高ビニル結合含量であり、かつ結晶化度、換言すれば融点の制御が可能である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.